

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-334900

(43)Date of publication of application : 18.12.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/32

H01M 4/80

H01M 10/24

(21)Application number : 09-141969

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 30.05.1997

(72)Inventor : INAGAKI TORU
TAKESHIMA HIROKI
SUGIMOTO KAZUSHIGE
OKAMOTO KATSUHIRO

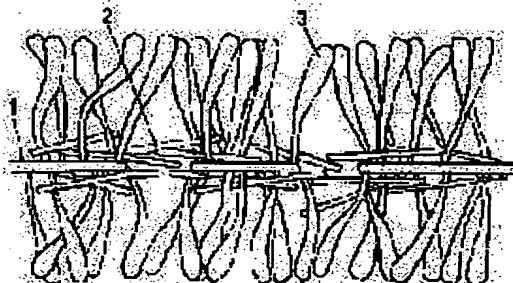
(54) MANUFACTURE OF ALKALINE STORAGE BATTERY AND ITS ELECTRODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve charge/discharge characteristic by using a base board formed by integrating a conductive core material, composed of a porous material such as a metal board or a net, netted nickel fibers arranged on the both surfaces of the conductive core material, and nickel fibers raised between the netted nickel fibers with each other.

SOLUTION: After a phenol-based adhesive has been applied on the both sides of a nickel plated steel punching metal 1 of numerical aperture 42%, rayon fibers are transplanted so as to be stuck to the surface of the punching metal 1 into a net state and then raised outwards from between the netted rayon fibers. After the surfaces of the punching metal 1 and the rayon fibers have been coated with nickel to a prescribed thickness, the rayon fibers and the adhesive are thermally decomposed and removed, and the surface nickel and the core material are burned.

Then the base board obtained is filled with an active material. In this case, most of nickel fibers 3 raised from between the netted nickel fibers 2 are combined together adjacent to the tip by bundles each with a plural fibers.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3451888

[Date of registration]

18.07.2003

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-334900

(43)公開日 平成10年(1998)12月18日

(51)Int.Cl.⁹

H 0 1 M 4/32
4/80
10/24

識別記号

F I

H 0 1 M 4/32
4/80
10/24

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平9-141969

(22)出願日 平成9年(1997)5月30日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 稲垣 徹
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 竹島 宏樹
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 杉本 一茂
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

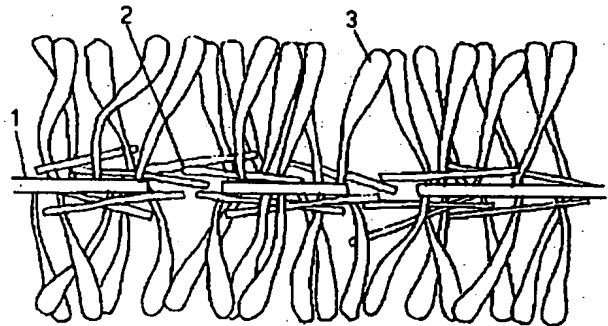
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルカリ蓄電池とその電極の製造法

(57)【要約】

【課題】 基板の集電性および電極の活物質保持力を改良して、充放電特性および充放電サイクル特性に優れたアルカリ蓄電池を提供する。

【解決手段】 金属板またはネット等の多孔性素材からなる導電性芯材1と、この導電性芯材の両表面に配された網状ニッケル繊維2と、この網状ニッケル繊維の間から起毛しているニッケル繊維3とが一体化した基板に活物質を充填した電極を用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】正極と負極とセパレータとアルカリ電解液とからなり、正・負極のうちの少なくとも一方の電極は、金属板またはネット等の多孔性素材からなる導電性芯材と、この導電性芯材の両表面に配された網状ニッケル繊維と、この網状ニッケル繊維の間から起毛しているニッケル繊維とが一体化した基板に活物質を充填したものであるアルカリ蓄電池。

【請求項2】網状ニッケル繊維を構成するニッケル繊維の長さは、網状ニッケル繊維の間から起毛しているニッケル繊維の長さより長い請求項1記載のアルカリ蓄電池。

【請求項3】正極と負極とセパレータとアルカリ電解液とからなり、正・負極のうちの少なくとも一方の電極は、金属板またはネット等の多孔性素材からなる導電性芯材と、この導電性芯材の両表面に配された網状ニッケル繊維と、この網状ニッケル繊維の間から起毛しているニッケル繊維とが一体化した基板に活物質を充填したものであり、この電極は、

前記導電性芯材の両面に接着剤を塗布してから樹脂繊維を導電性芯材の表面に網状に付着させる工程と、樹脂繊維をこの網状の樹脂繊維の間から樹脂繊維を起毛した状態で植毛する工程と、次いで前記導電性芯材および樹脂繊維の表面を所望の厚みのニッケルで被覆する工程と、前記樹脂繊維と接着剤を熱分解除去し、前記導電性芯材および樹脂繊維の表面を被覆しているニッケルと導電性芯材とを焼結する工程より得た基板に、活物質を充填して得られたものであるアルカリ蓄電池用電極の製造法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明はアルカリ蓄電池とその電極の製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】アルカリ蓄電池はその利用機器である通信機、パーソナルコンピュータなどの携帯化が進むにつれて市場規模を拡大してきた。これらの分野においては最近では軽量かつ高容量な電池への需要が急激に伸びている。また、電動工具、補助動力など大電流での充放電が必要とされる用途においても、アルカリ蓄電池の需要は高まっている。

【0003】アルカリ蓄電池用電極の製造法は大別して、パンチングメタルなどの導電性芯材にニッケル粉末と増粘剤とを混練したペーストを塗着し、これを焼結した基板に活物質を含浸することによって得られる焼結式と、発泡メタルやニッケル不織布などの金属多孔体あるいはパンチングメタル、エキスパンドメタルなどの導電性芯材に、活物質を含むペーストを充填または塗着して得られるペースト式とがある。

【0004】本発明に類似したものとしては、先に公開された特開昭61-293618号公報において、ステ

ンレス鋼網に繊維状ニッケルを植毛し、これを圧延して焼結した基板が提案されている。これは、上述したような焼結式極板において焼結されたニッケル基板亀裂発生や、基板厚みの制御が不可能となるといった不都合を解決するものである。

【0005】また、特開平8-144153号公報では、炭素繊維を含む糸条からなる基布層と基布層より起毛した立毛部からなる炭素繊維パイル布帛が提案されている。これは、二次電池、特にナトリウム-硫黄電池の電極導電材（基板）として使用することをねらいとしたものであり、アルカリ蓄電池用基板としては不向きであった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ペースト式電極の基板としては、活物質の導電性が低いニッケル極では発泡メタルやニッケル不織布などの金属多孔体が使用されている。これらの基板は、基板中央部に導電性芯材が通っている焼結式基板と比較して、活物質から電流出入口としての電極端子までの集電経路が長い大電流での充放電特性が劣る。また、焼結式基板と比べて総じて基板の空隙径が大きいため、基板強度や活物質の保持力も劣る。ニッケル極においては充放電を繰り返すと活物質の体積が大きく変化し、電解液を吸収して極板が膨潤する。その際、活物質の保持力が低いと、基板と活物質粒子との接触性が低下しやすく集電能力の劣化が大きい。

【0007】一方、活物質の導電性が比較的高いカドミウム極、水素吸蔵合金極では基板としてパンチングメタルなどの二次元の導電性芯材を使用し、さらに導電性を補うためにカーボン粉末あるいは金属繊維などの導電材、活物質保持力を補うための結着剤などを添加した電極が普及している。しかし、導電材の添加によっても大電流で充放電する場合には集電能力が不足していた。

【0008】なお、ニッケル極についても電極製造コストの低廉化のため、パンチングメタルなどの二次元の導電性芯材を使用した電極の検討が従来からなされているが、適当な導電材、結着剤が得られていないため、充放電特性、充放電の繰り返し寿命特性が劣るため、まだ実用化されていない。

【0009】焼結式電極は大電流での充放電特性はペースト式より優れているが、ペースト式で用いられている基板と比べて空隙率が低く、また多孔体の厚みを厚くすることが困難であるため単位体積当たりの電池容量はペースト式より低い。さらに焼結式の空隙径はペースト式のそれより小さいため、必要量の活物質を充填するためには溶液の含浸を数回くり返す必要があるなど製法が複雑であるという課題もある。

【0010】本発明は、このような課題を解決するもので、アルカリ蓄電池において従来のペースト式電極と同等の電池容量を維持するとともに、活物質保持力、集電機能が改善された、優れた充放電特性をもった電極を提

供するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明では金属板またはネット等の多孔性素材からなる導電性芯材と、この導電性芯材の両表面に配された網状ニッケル繊維と、この網状ニッケル繊維の間から起毛しているニッケル繊維とが一体化した基板を用いた電極とこれを用いたアルカリ蓄電池を提供するものである。

【0012】また、この電極の製造法は、導電性芯材の両面に接着剤を塗布してから樹脂繊維を導電性芯材の表面に網状に付着させた後、さらに静電植毛工法などにより網状の樹脂繊維の間から外方に向けて起毛した状態に樹脂繊維を植毛する工程と、導電性芯材および樹脂繊維の表面に例えば無電解メッキや電気メッキによって所望の厚みまでニッケルを被覆する工程と、次いで樹脂繊維と接着剤を熱分解除去し、導電性芯材の表面および樹脂繊維表面を被覆しているニッケルと芯材とを焼結する工程から得られた基板に活物質を充填する工程とからなるものである。

【0013】

【発明の実施の形態】請求項1に記載の発明は、アルカリ蓄電池について規定したものであり、正極と負極とセパレータとアルカリ電解液とからなるアルカリ蓄電池であって、正・負極のうちの少なくとも一方の電極は、導電性芯材と、この導電性芯材の両表面に配された網状ニッケル繊維と、この網状ニッケル繊維の間から起毛しているニッケル繊維とが一体化していて、かつ起毛したニッケル繊維の大部分はその先端近傍で複数本ずつ結合している基板に活物質が充填されているものである。

【0014】なお、この網状ニッケル繊維を構成するニッケル繊維の長さは、網状ニッケル繊維の間から起毛しているニッケル繊維の長さより長いほうがニッケル繊維どうしがより緊密に交絡して起毛ニッケル繊維のつけ根部を補強する上からも、集電経路の他面化からも好ましい。

【0015】また、請求項3に記載の発明は、この電極の製造法について規定したものである。

【0016】樹脂繊維は静電気を利用した静電植毛工法によると、接着剤が塗布されているパンチングメタルなどの導電性芯材表面に、ほぼ当間隔をおいて直立した構造に植毛される。その間隔は繊維の長さ、直径によって規制され、繊維長さが短くなるほど、直径が細くなるほど狭くなる。この植毛間隔が狭くなるにともないニッケル被覆後に形成されるニッケル繊維の密度も高まって活物質から基板までの集電経路が短くなるため、電極としての充放電特性が向上する。

【0017】このような植毛部分が直立した構造では導電性芯材の垂直方向にのみ集電経路が存在するが、より効率的に基板の集電性を向上させるためには導電性芯材

の斜めや平行方向にも繊維が位置して集電経路が存在する方がよい。そこで導電性芯材から直立して植毛されている繊維の根元に、これと交絡させて網状ニッケル繊維を配すると大幅に基板全体としての抵抗が低減して充放電特性が向上する。

【0018】さらに基板の、とくに導電性芯材近傍の活物質保持力が向上し、充放電を繰り返したときの活物質の体積変化の影響を抑制するため、サイクル寿命特性も向上する。

【0019】

【実施例】

【実施例】厚さ60 μ m、パンチング孔径1mm、開孔率42%のニッケルメッキした鉄製パンチングメタルの両面にフェノール系接着剤（固形分20%）を、その塗布量が50g/m²になるようにスプレーで塗布した。続いて、接着剤が乾燥する前に、直径30 μ m、長さ4mmのレーヨン繊維をふりかけて導電性芯材の両面に付着させて網状の構造を形成した。このときの繊維量は3g/m²とした。その後、直径30 μ m、長さ2mmのレーヨン繊維を電極を備えたふるいから振り落としつつ、ふるい内の電極とパンチングメタルとの間に70kVの電圧を印加してレーヨン繊維を帯電させて静電植毛を行った。このときの繊維量は50g/m²とした。

【0020】次いで接着剤を硬化させるため120℃で10分間乾燥させた後、無電解メッキによりレーヨン繊維およびパンチングメタルの表面に厚さ0.5 μ mのニッケル—リン合金を被覆した。その後、電気メッキ用ワット浴中で電流密度10A/dm²でニッケルメッキ重量が300g/m²になるように電気ニッケルメッキを施した。

【0021】この後、先のフェノール系接着剤とレーヨン繊維とを熱分解して除去するために大気中で700℃で5分間の焼成をおこなった。続いて、窒素—水素気流中において1000℃でパンチングメタルとニッケル繊維の焼結を行い、本発明による基板aを作製した。得られた基板aの厚みは約4mmであった。

【0022】図1はこの基板aの拡大略図である。図中1はニッケルメッキした鉄製パンチングメタルであり、2はレーヨン繊維が熱分解して中空となった網状ニッケル繊維であり、3はコアであるレーヨン繊維が熱分解して中空となった起毛しているニッケル繊維を示している。

【0023】次に得られた基板aを加圧して厚さ1.4mmに調整した後、所定の位置に5mm四方の金型で厚さ約0.2mmまで圧縮して活物質が充填されないリード取付部分を形成した。

【0024】続いて市販の水酸化ニッケル90部と水酸化コバルト10部にペースト中の水分率が30%となる量の水を加えて混練したペーストを基板aに充填し、90℃で30分間乾燥した後、加圧して厚さ0.7mmに

調整した。このようにして得られたニッケル電極を幅35mm、長さ110mmに裁断した。このニッケル電極の容量は約1600mAhである。そして活物質が充填されていない所定の位置にニッケルリード板をスポット溶接してニッケル極4とした。

【0025】負極には水素吸蔵合金極を用いた。これは $\text{MmNi}_{3.55}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75}$ からなる組成の水素吸蔵合金を粉碎して $50\mu\text{m}$ 以下の粉末を用意し、これを 80°C の31%KOH水溶液に1時間入れて、合金粉末表面の酸化被膜を取り除く活性化処理を行った。この粉末に1.5wt%カルボキシメチルセルロース水溶液を加えたペーストを発泡状ニッケル板に充填し、 90°C で30分間乾燥した後、加圧して厚さ0.4mmに調整した。その後5wt%のフッ素樹脂ディスパージョンでコーティングし、乾燥した後、幅35mm、長さ145mmに裁断して水素合金極5とした。

【0026】このニッケル極4と水素吸蔵合金極5との間にスルホン化処理したポリプロピレン製不織布セパレータ6を介在させて渦巻状に巻回し、4/5Aサイズの電池ケース7に収納した。その後、比重1.30の水酸化カリウム水溶液に30g/lの水酸化リチウムを溶解した電解液を所定量注入し、正極端子を固定した封口板

8でケース開口部を封口して図2に示すような密閉型ニッケル-水素蓄電池を構成した。このようにして本発明の電池Aを作製した。

【0027】(比較例)厚さ $60\mu\text{m}$ 、パンチング孔径1mm、開孔率42%のニッケルメッキした鉄製パンチングメタルの両面にフェノール系接着剤(固形分20%)を、その塗布量が $50\text{g}/\text{m}^2$ になるようにスプレーで塗布した。続いて、接着剤が乾燥する前に、直径 $30\mu\text{m}$ 、長さ2mmのレーヨン繊維を電極を備えたふるいから振り落としつつ、ふるい内の電極とパンチングメタルとの間に70kVの電圧を印加してレーヨン繊維を帯電させて静電植毛を行った。このときの繊維量は $50\text{g}/\text{m}^2$ とした。この後、引き続いて実施例と同様にニッケル被覆、熱処理工程を経て比較のための基板bを作製した。この基板bを用いて実施例と同様にして電池Bを作製した。

【0028】次に電池A、Bの放電特性を評価した。1CmAで72分間充電した後、放電電流を0.2CmA、1CmA、3CmAとして1.0Vまで放電したときのそれぞれの電池の放電容量を(表1)に示す。

【0029】

【表1】

電池	放電容量 (放電平均電圧)		
	0.2CmA放電	1CmA放電	3CmA放電
A	1.60Ah (1.25V)	1.54Ah (1.21V)	1.25Ah (1.17V)
B	1.60Ah (1.25V)	1.52Ah (1.20V)	1.20Ah (1.15V)

【0030】(表1)の結果に示すように、実施例による電池Aは電池Bに比較して放電容量、放電平均電圧ともに向上した。これは活物質の保持力、集電機能の両面で改善されたからである。

【0031】次に、電池A、Bの各3セルについて、 20°C で0.5CmAで3時間充電し、1CmAで0.9Vまで放電するサイクル寿命試験を行い、放電容量が初期容量の60%まで低下したときのサイクル数を(表2)に示す。

【0032】

【表2】

電池	放電容量が初期容量の60%まで低下したときのサイクル数
A	678, 662, 675
B	553, 560, 548

【0033】(表2)の結果に示すように実施例による電池Aは電池Bに比較して、充放電サイクル寿命特性が大幅に向上した。これも基板の活物質の保持力と集電機能が良好であることによるものである。

【0034】なお、実施例では導電性芯材にパンチングメタルを使用した。開孔部のない金属板や金網、エキスパンドメタルなどを使用しても同様な効果が得られる。用いる樹脂繊維についてもレーヨン繊維以外にアクリル、ナイロンなどの樹脂繊維を使用してもよい。

【0035】また、実施例では植毛型基板をニッケル極に使用した場合について述べたが、カドミウム極、水素吸蔵合金極等の負極に使用した場合についても同様な効果が得られる。

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、アルカリ蓄電池およびその電極において、基板の集電性、活物質保持力が改善されるため、充放電特性、充放電サイクル寿命特性が向

上する。

【図面の簡単な説明】

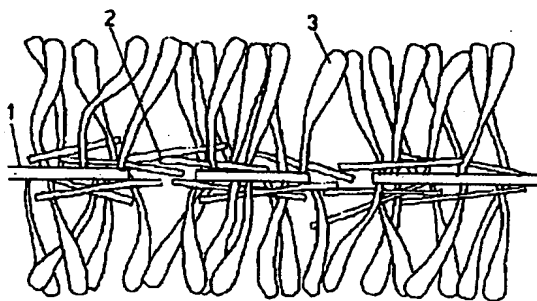
【図1】本発明の実施例における基板の拡大模式図

【図2】同実施例における電池の断面概略図

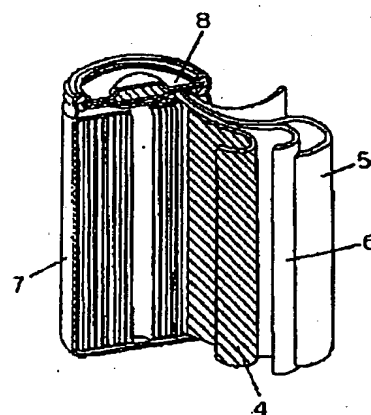
【符号の説明】

- 1 ニッケルメッキした鉄製パンチングメタル
- 2 網状ニッケル繊維
- 3 起毛したニッケル繊維
- 4 ニッケル極
- 5 水素吸蔵合金極
- 6 セパレータ
- 7 電池ケース
- 8 封口板

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 岡本 克博

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内